

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(11) N° de publication :
(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

2 771 308

(21) N° d'enregistrement national :

97 14889

(51) Int Cl⁶ : B 01 J 29/04, C 10 G 45/64, C 07 C 5/13, 5/27, B 01 J 29/06, 29/064, 29/076

(12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 25.11.97.

(30) Priorité :

(43) Date de mise à la disposition du public de la demande : 28.05.99 Bulletin 99/21.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : Se reporter à la fin du présent fascicule

(60) Références à d'autres documents nationaux apparentés :

(71) Demandeur(s) : INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE — FR.

(72) Inventeur(s) : BENAZZI ERIC, BRENDLE JOCELYNE, LE DRED RONAN, BARON JACQUES et SAHER DANIEL.

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire(s) :

(54) PROCÉDÉ D'ISOMÉRISATION DES NORMALES PARAFFINES C5-C10 UTILISANT UN PHYLLOSILICATE 2:1 DIOCTAEDRIQUE PONTE A GRANDE DISTANCE RETICULAIRE.

(57) La présente invention concerne l'utilisation d'un catalyseur, contenant au moins un phyllosilicate 2: 1 dioctaèdrique, de préférence synthétisé en milieu fluorure en présence de l'acide HF et/ou d'une autre source d'anions fluorure, dont la distance réticulaire est au moins égale à 20.10^{-10} m (2 nm) et comprenant des piliers à base d'au moins un oxyde des éléments des groupes IVB, VB, VIB, VIII, IB, IIB, IIA, IVA ou toute combinaison de ces oxydes, et de préférence choisis dans le groupe formé par SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 et V_2O_5 , ou toute combinaison de ces derniers, et au moins un élément du groupe VIII, dans un procédé d'isomérisation d'une charge comprenant en majeure partie des normales paraffines comportant de 5 à 10 atomes de carbone par molécule.

FR 2 771 308 - A1



La présente invention concerne un procédé d'isomérisation en présence d'hydrogène (également appelé procédé d'hydro-isomérisation) des normales paraffines C5-C10 utilisant un phyllosilicate 2 :1 dioctaédrique ponté à grande distance interréticulaire (également parfois appelé argile pontée).

- 5 L'isomérisation des normales paraffines comportant entre 5 et 10 atomes de carbone par molécule revêt actuellement une importance considérable dans l'industrie pétrolière, principalement à cause de la suppression des alkyls de plomb dans les essences.

D'autre part, actuellement, les spécifications pour les coupes essence ont tendance à 10 se sévérer quant à la teneur en aromatiques. Or, une diminution de la quantité d'aromatiques dans les essences, en prenant en compte les disponibilités des différentes bases, entraînerait une diminution de l'indice d'octane, qu'il faudrait compenser. Une limitation possible de la perte d'octane consisterait à isomériser les 15 paraffines linéaires à sept ou huit atomes de carbone sans les aromatiser. Cette transformation permettrait un gain significatif de l'indice d'octane : le n-heptane a un indice d'octané de 0 alors que celui des méthylhexanes est d'environ 47 et celui des diméthylpentanes d'environ 87.

- Selon le nombre de d'atomes de carbone présents dans les paraffines linéaires à 20 isomériser différents types de catalyseurs ont été mis au point. :

Dans le cas de l'isomérisation (également appelée hydro-isomérisation) des paraffines linéaires courtes, comportant entre 4 et 6 atomes de carbone par molécule, les catalyseurs de type Friedel et Crafts, tel que le chlorure d'aluminium, sont utilisés à des basses températures (environ 80 à 130°C) ainsi que des catalyseurs 25 comprenant au moins un métal du groupe VIII sur support à base d'alumine halogénée, de préférence chlorée, qui sont utilisés à des températures moyennes (environ 150°C). Néanmoins, leur sélectivité en produits isomérisés, dans le cas de l'isomérisation de paraffines plus longues C6+ (plus de 6 atomes de carbone par molécules) se révèlent être insuffisante.

- 30 De nombreux brevets ont pour objet des catalyseurs zéolithiques ou des tamis moléculaires comprenant au moins un métal du groupe VIII déposé sur une zéolithe, qui sont utilisés à des températures élevées (220°C et plus) et en présence d'hydrogène; lesdits catalyseurs conduisent, dans le cas des paraffines linéaires à 5

et 6 atomes de carbone par molécule, à des gains d'octane plus faibles dans les produits obtenus que les deux types de catalyseurs précédemment décrits mais présentent l'avantage d'être plus faciles à mettre en oeuvre et d'être plus résistants aux poisons. On pourra citer à titre d'exemple d'hydroisomérisation des paraffines sur 5 zéolithes les catalyseurs à base de mordénite et d'un élément hydro-déshydrogénant, brevets US-3432568 et US-3673267. Ou encore plus récemment, les brevets EP-398416 et WO 96/18705 qui revendique l'utilisation de catalyseurs à base de zéolithes Beta (BEA) et d'au moins un métal hydro-déshydrogénant, en présence d'hydrogène, pour réaliser l'hydroisomérisation des paraffines courtes.

- 10 L'isomérisation (l'hydro-isomérisation) des paraffines linéaires ayant de 4 à 8 atomes de carbone par molécule peut aussi être réalisée avec des catalyseurs bifonctionnels, associant une fonction acide et une fonction hydro-déshydrogénante. Avec ce type de catalyseur, les principales réactions parasites sont le craquage, l'hydrogénolyse, l'aromatisation et le cokage.
- 15 Les catalyseurs décrits précédemment pour l'isomérisation (l'hydro-isomérisation) des paraffines linéaires courtes (entre 4 et 6 atomes de carbone par molécule), ont aussi été utilisés en hydroisomérisation des paraffines C7 et C8, mais ils présentent des rendements en produits isomérisés qui restent encore insuffisants.

20 Des tamis moléculaires non zéolithiques (SAPO, silico-aluminophosphates) à sélectivité de forme ont également été revendiqués, brevets US-5114563 et US-4710485, pour réaliser l'hydro-isomérisation sélective des paraffines linéaires de C7 à C20. Ces tamis moléculaires, qui présentent des acidités beaucoup plus douces que les zéolithes, conduisent à des rendements plus intéressants en produits isomérisés, il est en effet constaté une moindre importance des réactions de 25 craquage, réactions secondaires, lorsque l'on utilise ces solides en tant que catalyseurs d'isomérisation. Néanmoins, ces solides présentent des activités qui sont plus faibles ce qui nécessite de les faire travailler à des températures plus élevées que les catalyseurs à base de zéolithes. Or la thermodynamique nous enseigne que toute augmentation de la température de réaction conduit à une diminution du 30 pourcentage de produits multibranchés dans les produits de la réaction, d'où un gain en indice d'octane moindre.

Les travaux effectués nous ont conduit à montrer que, de façon surprenante, un catalyseur contenant au moins un phyllosilicate 2:1 dioctaèdrique, de préférence synthétisé en milieu fluorure en présence de l'acide HF et/ou d'une autre source

d'anions fluorure, dont la distance réticulaire est au moins égale à 20.10^{-10} m (soit 2 nanomètres ou 2 nm) et comprenant des piliers à base d'au moins un oxyde des éléments des groupes IVB, VB, VIB, VIII, IB, IIB, IIA, IVA ou tout combinaison de ces oxydes, et de préférence choisis dans le groupe formé par SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 et 5 V_2O_5 , ou toute combinaison de ces oxydes, permet d'obtenir une sélectivité en produits isomérisés (hydro-isomérisés) améliorée par rapport aux catalyseurs connus de l'art antérieur et même dans certains cas une activité plus grande.

La présente invention concerne donc l'utilisation d'un catalyseur, contenant au moins un phyllosilicate 2:1 dioctaèdrique, de préférence synthétisé en milieu fluorure en 10 présence de l'acide HF et/ou d'une autre source d'anions fluorure, dont la distance réticulaire est au moins égale à 20.10^{-10} m (2 nm) et comprenant des piliers à base d'au moins un oxyde des éléments des groupes IVB, VB, VIB, VIII, IB, IIB, IIA, IVA ou toute combinaison de ces oxydes, et de préférence choisis dans le groupe formé par 15 SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 et V_2O_5 , ou toute combinaison de ces derniers, et au moins un élément du groupe VIII, dans un procédé conventionnel d'isomérisation d'une charge 20 comprenant en majeure partie des normales paraffines comportant de 5 à 10 atomes de carbone par molécule, de préférence de 5 à 8 atomes de carbone par molécule, dont on indique ci-après les conditions opératoires usuelles.

Plus précisément, le catalyseur contient au moins un phyllosilicate 2:1 dioctaèdrique 20 dont la distance réticulaire est au moins égale à 20.10^{-10} m (2 nm) et comprenant des piliers à base d'au moins un oxyde des éléments des groupes IVB, VB, VIB, VIII, IB, IIB, IIA, IVA ou toute combinaison de ces oxydes, et de préférence choisis dans le groupe formé par SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 et V_2O_5 , ou toute combinaison de ces derniers, au moins une matrice et au moins un élément hydro-déshydrogénant du 25 groupe VIII, choisi dans le groupe constitué par : Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir et Pt.

Les phyllosilicates 2:1 dioctaédriques (de préférence, préalablement préparés en milieu fluorure en présence de l'acide HF et/ou d'une autre source d'anions fluorures), 30 pontés de préférence par le procédé décrit ci-après, présentent une distance réticulaire d_{001} au moins égale à 20.10^{-10} m (2 nm), de préférence au moins égale à $26,5 \cdot 10^{-10}$ m et de manière plus préférée au moins égale à 28.10^{-10} m et de manière très préférée au moins égale à 30.10^{-10} m. Ladite distance réticulaire est généralement inférieure ou égale à 60.10^{-10} m, de préférence inférieure ou égale à 50.10^{-10} m. Ladite distance réticulaire, représentée par d_{001} , représente la somme de l'épaisseur d'un feuillet et de l'espacement interfoliaire. Cette valeur est directement

accessible par la méthode connue de l'homme du métier de diffraction des rayons X sur poudre orientée.

Les phyllosilicates 2:1 dioctaédriques sont des minéraux qui résultent de l'empilement 5 de feuillets élémentaires. Bien que les liaisons chimiques entre les éléments de la structure des phyllosilicates soient ionocovalentes, elles seront supposées ioniques, afin de simplifier la description.

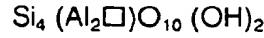
A partir d'une représentation où les ions O^{2-} sont dans un plan au contact les uns des 10 autres, il est possible d'obtenir un plan représentant une cavité hexagonale, dit plan hexagonal, en retirant dans une rangée sur deux d'ions O^{2-} , un ion O^{2-} sur deux.

La structure d'une phyllite peut être représentée simplement à partir d'arrangements 15 de plans hexagonaux d'ions O^{2-} et de plans compacts d'ions O^{2-} et OH^- . Les ions OH^- remplissent les cavités des plans hexagonaux d'ions O^{2-} .

La superposition de deux plans compacts encadrés de part et d'autre par un plan hexagonal permet de définir une couche octaédrique (O) entre deux couches tétraédriques (T) d'où la dénomination de feuillets TOT.

20 Un tel arrangement, aussi dénommé 2:1, permet de définir un plan de cavités octaédriques situé dans la couche octaédrique entre deux plans de cavités tétraédriques, un dans chaque couche tétraédrique. Chaque tétraèdre a un ion O^{2-} commun avec la couche octaédrique et chacun des trois autres ions O^{2-} est partagé 25 avec un autre tétraèdre de la même couche tétraédrique.

La maille cristalline est ainsi constituée de 6 cavités octaédriques ayant de part et d'autre 4 cavités tétraédriques. Un tel arrangement correspond dans le cas d'une phyllite constituée des éléments Si, Al, O, H à la formule idéale $Si_8(Al_4\Box_2)O_{20}(OH)_4$. 30 Les cavités tétraédriques contiennent l'élément silicium, les cavités octaédriques l'élément aluminium mais dans ce cas une cavité octaédrique sur 3 est vide (\Box). Un tel ensemble est électriquement neutre. On utilise souvent la demi-maille, qui a pour formule,



35 L'élément silicium tétraédrique peut être substitué par des éléments trivalents tels que

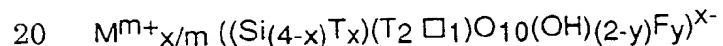
par exemple l'aluminium ou le gallium ou le fer (Fe^{3+}). De même, l'élément aluminium octaédrique peut être substitué par :

- les éléments trivalents cités précédemment, ou un mélange de ces éléments,
- des éléments divalents (Mg).

5 Ces substitutions confèrent des charges négatives à l'édifice. Celles-ci entraînent l'existence de cations de compensation échangeables situés dans l'espace interfoliaire. L'épaisseur de l'espace interfoliaire dépend de la nature des cations de compensation et de leur état d'hydratation. Cet espace est d'ailleurs capable d'accueillir d'autres espèces chimiques comme de l'eau, des amines, des sels, des
10 alcools, des bases, etc....

L'existence de groupes -OH entraîne une instabilité thermique due à la réaction de déshydroxylation d'équation : $2 \text{-OH} \rightarrow \text{-O-} + \text{H}_2\text{O}$. A cet égard l'introduction, lors de la synthèse, de l'élément fluor dans la structure en place des groupes O-H conduit à des phyllosilicates de stabilité thermique nettement améliorée.

15 La formule chimique générale (pour une demi-maille) des phyllosilicates 2:1 dioctaédriques, de préférence synthétisés en milieu fluorure en présence de l'acide HF et/ou d'une autre source d'anions fluorure, avant pontage est la suivante :



où

- T représente un élément choisi dans l'ensemble formé par les éléments du groupe IIIA (tels que par exemple B, Al, Ga) et le fer,
- M est au moins un cation de compensation choisi dans le groupe formé par les cations des éléments des groupes IA, IIA et VIII, les cations organiques contenant de l'azote, le cation ammonium, les cations des terres rares. Le cation est issu du milieu réactionnel ou introduit par au moins un procédé d'échange. Avantageusement, le cation issu du milieu réactionnel est choisi dans le groupe formé par les alcalins (excepté le lithium), le cation ammonium (NH_4^+), les cations organiques contenant de l'azote (parmi lesquels les alkylammonium et les arylammonium) et les cations organiques contenant du phosphore (parmi lesquels les alkylphosphonium et les arylphosphonium) et les cations organiques contenant du phosphore (parmi lesquels les alkylphosphonium et les arylphosphonium). M peut aussi être un cation de compensation introduit par échange ionique post-synthèse, choisi dans le groupe formé par les cations des éléments des groupes IA, IIA et VIII de la classification périodique des éléments, les cations des terres rares (cations d'éléments de numéro atomique de 57 à 71)

inclus), les cations organiques contenant de l'azote (parmi lesquels les alkylammonium et les arylammonium) et le cation ammonium.

- m est la valence du cation M,
- x est un nombre compris entre 0 et 2 et de préférence compris entre 0,1 et 0,8,
- 5 - y est un nombre supérieur ou égal à 0, de préférence compris entre 0 et 2 ; de manière très préférée y est supérieur à 0 et inférieur ou égal à 2.
- \square représente une cavité octaédrique.

Le diagramme de diffraction des rayons X de phyllosilicate 2:1 dioctaédrique avant pontage est caractérisé par la présence des raies suivantes :

- 10 - une raie caractérisant la d_{000} égale à :
 $\Leftrightarrow 1,49 \pm 0,01 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ (soit 0,149 nm) dans le cas où le phyllosilicate dioctaédrique 2:1 comporte une couche octaédrique dont la composition est la suivante Si (Al₂ \square),

- 15 - au moins une réflexion 001 telle que d_{001} soit égal $12,5 \pm 3 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ (soit 1,25 nm) suivant la nature du cation de compensation et son état d'hydratation à l'humidité considérée.

- 20 De préférence la teneur en fluor est telle que le rapport molaire F/Si soit compris entre 0,1 et 4 et de préférence 0,1 et 2.

Le phyllosilicate 2:1 dioctaédrique présente de plus, au moins un signal à rotation à l'angle magique du ¹⁹F, déterminé et bien connu par l'homme du métier. Le 25 déplacement chimique de ce signal dépend aussi de la composition de la couche octaédrique. Ainsi il correspond à une valeur de ;

- $\Leftrightarrow -133 \text{ ppm} (\pm 5 \text{ ppm})$ en RMN à rotation à l'angle magique du ¹⁹F, dans le cas où l'atome de fluor (F) a pour premiers voisins deux atomes d'aluminium, ce qui 30 correspond à une couche octaédrique dont la composition est Si (Al₂ \square)

$\Leftrightarrow -108 \text{ ppm} (\pm 5 \text{ ppm})$ en RMN à rotation à l'angle magique du ¹⁹F, dans le cas où l'atome de fluor a pour premiers voisins deux atomes de gallium, ce qui correspond à une couche octaédrique dont la composition est Si (Ga₂ \square),

- 35 $\Leftrightarrow -118 \text{ ppm} (\pm 5 \text{ ppm})$ en RMN à rotation à l'angle magique du ¹⁹F, dans le cas où l'atome de fluor a pour premiers voisins un atome d'aluminium et un atome de

gallium, ce qui correspond à une couche octaédrique dont la composition est la suivante

Si (Ga, Al□),

Lesdits phyllosilicates peuvent avantageusement être synthétisés en milieu fluorure
5 en présence de l'acide HF et/ou d'une autre source d'anions fluorure et à un pH inférieur à 9, et de préférence compris entre 0,5 et 6,5.

La préparation de ce type de solides en milieu fluorure et leur caractérisation sont décrites dans les références ci-après dont l'enseignement doit être considéré comme 10 faisant partie de la présente description: le brevet FR-A-2673930, une publication à la 202^{ème} réunion de l'American Chemical Society (ACS) de New-York en août 1991 dont le contenu a été publié dans *Synthesis of Microporous Materials, Extended clays and other Microporous Solids* (1992), un compte rendu de l'Académie des Sciences Paris,
15 t. 315, Série II, p. 545-549, 1992.

Les phyllosilicates 2:1 dioctaédriques décrits ci-dessus, peuvent avantageusement contenir du fluor sont pontés par exemple par un nouveau procédé comprenant les étapes suivantes :

20 - le phyllosilicate 2:1 dioctaédrique, de préférence sous sa forme ammonium (NH₄⁺), est mis en suspension dans une solution d'un agent tensio-actif dont la concentration varie entre 0,01 mole/litre et 1 mole/litre de préférence entre 0,05 et 0,7 mole/litre. Les agents tensio-actifs utilisables dans cette étape, sont de nature 25 anionique, tels que à titre d'exemples non limitatifs les alkylsulfates et les alkylsulfonates, ou bien cationique parmi lesquels on peut citer les halogénures ou hydroxydes de tétralkylammonium tels que le chlorure de cétyltriméthylammonium ou bien encore des alkylammonium géminés.

A titre d'exemple, sont utilisables le bromure d'hexadecyltriméthylammonium, le bromure d'éthylhexadecyldimethylammonium, le bromure d'octadecyltriméthyl ammonium, le bromure de dodecyltriméthylammonium, le bromure de didodecyldimethylammonium. On peut également employer des tensio-actifs autres, tels que le, par exemple, triton X-100, le polyéthylène-oxyde (POE).

35 Après un temps de contact, durant lequel le milieu est agité, par exemple compris entre 5 minutes et 12 heures et de préférence entre 15 minutes et 6 heures et de manière encore plus préférée entre 15 minutes et 3 heures, l'ensemble est filtré puis lavé à l'eau distillée puis enfin séché sous air ou gaz inerte par exemple à une

température comprise entre 40 et 150°C; pour une durée comprise entre 5 minutes et 24 heures et de préférence entre 30 minutes et 12 heures.

Dans le cas où le phyllosilicate n'est pas sous forme ammonium, il pourra subir préalablement tout traitement connu de l'homme du métier de manière à obtenir le 5 phyllosilicate 2:1 dioctaédrique majoritairement sous sa forme ammonium. On peut citer à titre d'exemple, non limitatif, de traitement pour réaliser cette transformation les échanges ioniques par des solutions aqueuses d'un sel d'ammonium (nitrate d'ammonium et/ou chlorure d'ammonium).

- 10 - le phyllosilicate 2:1 dioctaédrique traité selon le mode opératoire décrit dans l'étape précédente est ensuite mis au contact d'un mélange comprenant :
- i) au moins une amine primaire du type RNH_2 ou d'une amine secondaire $R'RNH$, où R et R' sont choisis avantageusement parmi l'ensemble formé par les groupements carbonés, alkyl, iso-alkyl, naphtényle, aromatique substitué ou non par d'autres groupements et pouvant contenir de 1 à 16 atomes de carbone,
 - ii) au moins un alkoxyde d'un élément ou un mélange d'alkoxydes, l'élément étant choisi dans l'ensemble formé par les éléments des groupes IVB, VB, VIB, VIII, IB, IIB, de préférence le silicium, l'aluminium, le zirconium, le 15 titane, le vanadium, de formule générale $M(OR)_n$, où M est l'élément décrit ci-dessus, n le degré de valence dudit élément et R un groupement choisi avantageusement dans l'ensemble formé par les groupes alkyls, iso-alkyls, naphtényles et aromatiques substitués ou non. Les différents groupes -OR peuvent être identiques ou différents selon la nature du groupe R choisi dans l'ensemble défini ci-dessus.
- 20 L'ensemble est laissé en contact, de préférence sous agitation par exemple sur une durée comprise entre 5 minutes et 12 heures et de préférence entre 5 minutes et 8 heures.
- iii) le phyllosilicate 2:1 dioctaédrique ainsi ponté est ensuite filtré puis séché sous air ou sous gaz inerte, par exemple à une température comprise entre 40 et 150°C, pour une durée comprise entre 5 minutes et 24 heures et de 25 préférence entre 30 minutes et 12 heures.

Ce procédé de pontage permet d'introduire simplement et rapidement des piliers à 35 base d'au moins un oxyde des éléments des groupes IVB, VB, VIB, VIII, IB, IIB, IIA, IVA ou d'une combinaison de ces oxydes, de préférence à base d'au moins un des composés choisis dans le groupe formé par SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , V_2O_5 ou toute

combinaison de ces derniers. Lesdits piliers étant situés dans l'espace interfoliaire des phyllosilicates 2:1 dioctaédriques préparés en milieu fluorure.

Le catalyseur de la présente invention renferme également éventuellement au moins une matrice habituellement amorphe ou mal cristallisée choisie par exemple dans le groupe formé par l'alumine, la silice, la magnésie, l'oxyde de titane, la zircone, les phosphates d'aluminium, de titane ou de zirconium, l'oxyde de bore, les combinaisons des deux au moins de ces composés et les combinaisons alumine-oxyde de bore.

La matrice est de préférence choisie dans le groupe formé par la silice, l'alumine, la magnésie, les combinaisons silice-alumine, les combinaisons silice-magnésie.

Le catalyseur de la présente invention renferme donc :

a) de 1 à 100 % poids, de préférence de 4 à 70% poids, de manière plus préférée 10 à 60 % poids et de manière encore plus préférée de 15 à 50 % poids d'au moins un phyllosilicate 2:1 dioctaédrique de préférence synthétisé en milieu fluorure et ponté,

b) le complément à 100% est constitué d'au moins une matrice définie ci-avant.

Le catalyseur de la présente invention peut être préparé par toutes les méthodes connues de l'homme du métier. Une des méthodes préférées dans la présente invention consiste à malaxer le phyllosilicate 2:1 dioctaédrique ponté dans un gel humide d'alumine pendant quelques dizaines de minutes, puis à passer la pâte ainsi obtenue à travers une filière pour former des extrudés de diamètre compris entre 0,4 et 4 mm.

Le catalyseur selon l'invention renferme également au moins un élément catalytique ayant une fonction hydro-déshydrogénante, par exemple un métal. La fonction hydro-deshydrogénante est généralement assurée par au moins un métal ou composé de métal du groupe VIII.

Le métal du groupe VIII est de préférence choisi dans le groupe formé par le fer, le cobalt, le nickel, le ruthénium, le rhodium, le palladium, l'osmium, l'iridium et le platine, de manière plus préférée choisi dans le groupe formé par le platine, le palladium et le nickel. Dans le cas plus préféré où ledit métal est le platine ou le palladium, la teneur en poids est comprise entre 0,05 et 2 % et de manière préférée entre 0,1 et 1,5 %.

Dans le cas plus préféré où ledit métal est le nickel, la teneur pondérale est comprise

entre 0,1 et 10 % et de manière préférée entre 0,2 et 6 %. On peut aussi utiliser une combinaison de plusieurs métaux du groupe VIII et de préférence dans le groupe formé par le nickel, le platine et le palladium.

- 5 La fonction hydrogénante telle qu'elle a été définie précédemment peut être introduite dans le catalyseur à tout niveau de la préparation et par toute technique connue de l'homme du métier.

Elle peut être introduite au moment du malaxage du phyllosilicate 2:1 dioctaédrique,

- 10 synthétisé en milieu fluorure et ponté, avec le gel d'oxyde choisi comme matrice. Elle peut être introduite par une ou plusieurs opérations d'échange ionique sur le support calciné constitué du phyllosilicate 2:1 dioctaédrique synthétisé en milieu fluorure et éventuellement ponté et dispersé dans la matrice choisie, à l'aide de solutions contenant les sels précurseurs des métaux choisis dans le groupe VIII.

- 15 Elle peut aussi être introduite sur le support (phyllosilicate 2 :1 dioctaèdrique + matrice) par toutes méthodes connues de l'homme du métier par exemple par au moins une imprégnation à sec d'une solution contenant les sels précurseurs des métaux choisis dans le groupe VIII ou par échange ionique. Par exemple, elle peut être introduite par échange anionique sous forme d'acide hexachloroplatinique dans
20 le cas du platine ou sous forme de chlorure dans le cas du palladium.

Une fois le dépôt du (des) métal (métaux) effectué, le catalyseur peut éventuellement subir un traitement d'activation sous air à haute température, par exemple à une température comprise entre 300 et 600°C, puis un traitement sous hydrogène afin d'obtenir une phase métallique active. La procédure de ce traitement sous hydrogène comprend par exemple une montée lente de la température sous courant d'hydrogène jusqu'à la température maximale de réduction comprise généralement entre environ 300 et 700°C, de préférence entre environ 300 et 650°C, suivie d'un maintien de cette température, généralement pendant 1 à 6 heure(s), de préférence pendant 1,5 à 4,5 heures.

- 25
30 L'isomérisation (l'hydro-isomérisation) a lieu dans au moins un réacteur. La température est comprise entre 150 et 350°C, de préférence entre 200 et 300°C, et la pression partielle d'hydrogène est comprise entre 0,1 et 7 MPa, de préférence entre 0,5 et 5 MPa. La vitesse spatiale est comprise entre 0,2 et 10 litres d'hydrocarbures liquides par litre de catalyseur et par heure, de préférence entre 0,5 et 5 litres
35 d'hydrocarbures liquides par litre de catalyseur et par heure. Le rapport molaire

hydrogène/charge à l'entrée du réacteur est tel que le rapport molaire hydrogène/charge dans l'effluent sortant du réacteur est généralement supérieur à 0,01, de préférence compris entre 0,01 et 50, de manière plus préférée compris entre 0,06 et 20.

5

Les exemples qui suivent précisent l'invention sans en limiter la portée.

10 Exemple 1 : Préparation d'un phyllosilicate 2:1 dioctaédrique ponté (PDP1), qui est de type beidellite sous forme sodique, entrant dans la composition du catalyseur C1 conforme à l'invention.

Pour cette préparation à 36g d'eau distillée, on ajoute successivement et conformément au 10 indications fournies :

- 15 - 0,31 g du sel NaF (Prolabo) sous agitation modérée,
 - 0,66 g de l'acide HF à 40% (Fluka),
 - 2,35 g de l'oxyhydroxyde AlOOH hydraté (Catapal B Vista) sous agitation vigoureuse,
 - 2,50 g de l'oxyde SiO₂ pulvérulent (Aerosil 130 de Degussa), sous agitation modérée.

20

La composition de l'hydrogel ainsi préparé, rapportée à une mole de l'oxyde SiO₂ est 1,0 SiO₂ ; 0,382 Al₂O₃ ; 0,177 NaF ; 0,20 HF ; 48 H₂O

soit en terme de rapport molaire :

25 Si/Al = 1,309

Na⁺/Si = 0,177

F/Si = 0,377

HF/Si = 0,20

H₂O/Si = 48

30

Cette composition ne tient pas compte de l'eau apportée par la source d'aluminium et par l'acide HF.

35 L'hydrogel ainsi obtenu est mûri 4 heures à température ambiante (20°C) sous agitation modérée. Le pH est alors voisin de 5.

La cristallisation s'effectue ensuite dans un autoclave en acier, chemisé par un revêtement de polytétrafluoroéthylène (Teflon), d'une contenance de 120 ml, à 220°C, sous pression autogène durant 168 heures sans agitation. L'autoclave est
5 ensuite refroidi à l'air ambiant. Le pH de fin de synthèse est d'environ 4.

Le produit est ensuite récupéré, filtré et lavé abondamment à l'eau distillée. Il est alors séché à 40-50°C durant 24 heures. Au bout de ces 24 heures, le produit obtenu, à 50% d'humidité relative, est caractérisé par son diagramme de diffraction des rayons X indiqué ci-après :

10

$d_{hkl} (10^{-10} \text{ m})$	I/I ₀
12,42	100
6,22	6
4,46	55
2,55	21
2,48	15
2,25	2
2,22	3,5
1,74	5
1,73	6
1,69	13
1,66	7
1,62	2
1,49	20

La teneur pondérale en fluor du phyllosilicate obtenu est de 3,15%. Un signal à -133 ppm est présent dans le spectre de RMN, obtenu avec rotation à l'angle magique du ¹⁹F du phyllosilicate préparé selon cet exemple.

15

Le solide ainsi préparé est alors soumis à trois échanges ioniques successifs par une solution de nitrate d'ammonium de manière à obtenir la forme NH₄⁺ du phyllosilicate. Pour cela, 10 grammes du phyllosilicate préparé précédemment sont mis en suspension dans 250 ml d'une solution molaire de nitrate d'ammonium, puis agités sous reflux durant 2 heures. Le solide est ensuite filtré, lavé. Ce cycle de traitement
20

est reproduit encore deux fois supplémentaires. Le solide obtenu est ensuite séché à 60°C durant 10 heures.

Le phyllosilicate 2:1 dioctaédrique ainsi préparé est dénommé PD1. Ce dernier va ensuite subir une étape de pontage selon le mode opératoire décrit ci-après.

5

8 g du phyllosilicate 2:1 dioctaédriques ainsi préparé et dénommé PD1 et sous forme NH₄, sont mis en suspension dans 80 ml d'une solution de chlorure d'hexadecyltriméthylammonium (CTMA-Cl) de concentration 0,1 M. Après une heure d'agitation à température ambiante, l'ensemble est filtré, lavé avec deux fois 200 ml d'eau distillée puis séché à 60°C durant 8 heures. L'échantillon PD1 traité au CTMA précédemment est mis en suspension dans un mélange composé de 4,48 g d'octylamine (C₈H₁₇NH₂) et de 60,32g de tétraorthosilicate d'éthyle Si(OEt)₄. Après 30 minutes d'agitation, l'ensemble est filtré et puis séché à 60°C durant 8 heures. L'échantillon est ensuite calciné à 530°C durant 3 heures sous air puis 2 heures sous oxygène pur.

10

La d_{001} de l'échantillon après calcination est de $34,6 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ (3,46 nm) et sa surface spécifique est de $390 \text{ m}^2/\text{g}$.

Le phyllosilicate 2:1 dioctaédrique ainsi préparé est dénommé PDP1

20

Exemple 2 : Préparation du catalyseur C1 (conforme à l'invention)

25

Le phyllosilicate 2:1 dioctaédriques PP1 tel que décrit dans l'exemple 1 est malaxé avec de l'alumine de type SB3 fournie par la société Condéa. La pâte malaxée est ensuite extrudée à travers une filière de diamètre 1,4 mm. La teneur en argile pontée dans le support (phyllosilicate + matrice) est de 50% poids.

Une imprégnation à sec avec une solution du sel de platine Pt(NH₃)₄Cl₂ est réalisée de telle manière à obtenir une teneur en platine sur le support de 0,6 % poids. Le catalyseur ainsi obtenu est dénommé C1.

30

Exemple 3 : Préparation d'un phyllosilicate 2:1 dioctaédrique ponté PDP2, qui est une beidellite sous forme ammonium, entrant dans la composition du catalyseur C2 conforme à l'invention.

35 Pour cette préparation, à 36g d'eau distillée, on ajoute successivement et conformément aux indications fournies :

- 0,385 g du sel NH_4F (Prolabo) sous agitation modérée,
- 0,312 g de l'acide HF à 40% (Fluka),
- 2,71 g de l'oxyhydroxyde hydraté AlOOH (Catapal B Vista) sous agitation vigoureuse,
- 5 - 2,50 g de l'oxyde SiO_2 pulvérulent (Aerosil 130 de Degussa), sous agitation modérée.

La composition de l'hydrogel ainsi préparé, rapportée à une mole de l'oxyde SiO_2 est

10 $1,0 \text{ SiO}_2 ; 0,44 \text{ Al}_2\text{O}_3 ; 0,25 \text{ NH}_4\text{F} ; 0,15 \text{ HF} ; 48 \text{ H}_2\text{O}$
soit en termes de rapport molaire :

$$\text{Si/Al} = 1,136$$

15 $\text{NH}_4^+/\text{Si} = 0,25$

$$\text{F/Si} = 0,40$$

$$\text{HF/Si} = 0,15$$

$$\text{H}_2\text{O/Si} = 48$$

Cette composition ne tient pas compte de l'eau apportée par la source d'aluminium et
20 par l'acide HF.

L'hydrogel ainsi obtenu est mûri 4 heures à la température ambiante (20°C) sous agitation modérée. Le pH est alors voisin de 5.

- 25 La cristallisation s'effectue ensuite dans un autoclave en acier, chemisé par un revêtement Téflon, d'une contenance de 120 ml, à 220°C , sous pression autogène durant 168 heures sans agitation. L'autoclave est ensuite refroidi à l'air ambiant. Le pH de fin de synthèse est d'environ 5,5.
- 30 Le produit est ensuite récupéré, filtré et lavé abondamment à l'eau distillée. Il est alors séché à 40-50°C durant 24 heures. Au bout de ces 24 heures, le produit obtenu, à 50% d'humidité relative, est caractérisé par son diagramme de diffraction des rayons X .

$d_{hkl} (10^{-10} \text{ m})$	I/I ₀
10,87	73
5,32	12
4,46	100
2,58	30
2,56	43
2,2	46
2,1	77
2,0	77
1,69	11
1,49	22

- La teneur pondérale en fluor du phyllosilicate obtenu est de 2,9%. Un signal à -133 ppm est présent dans le spectre de RMN, obtenu par rotation à l'angle magique, du ¹⁹F du phyllosilicate préparé selon cet exemple.
- Le phyllosilicate 2:1 dioctaédrique ainsi préparé est dénommé PD2. Ce dernier va ensuite subir une étape de pontage selon le mode opératoire décrit ci-après.
- 8 g du phyllosilicate 2:1 dioctaédrique ainsi préparé et dénommé PD2 et sous forme d'hexadécyltriméthylammonium (CTMA-Cl) de concentration 0,1 M. Après une heure d'agitation à température ambiante, l'ensemble est filtré, lavé avec deux fois 200 ml d'eau distillée puis séché à 60°C durant 8 heures. L'échantillon PD2 traité au CTMA précédemment est mis en suspension dans un mélange composé de 4,48g d'octylamine ($C_8H_{17}NH_2$) et de 60,32g de tétraorthosilicate d'éthyle ($Si(OEt)_4$) et 2,96g d'isoproxide d'aluminium. Après 30 minutes d'agitation, l'ensemble est filtré et puis séché à 60°C durant 8 heures. L'échantillon est ensuite calciné à 530°C durant 3 heures sous air puis 2 heures sous oxygène pur.
- La d_{001} de l'échantillon après calcination est de $31,2 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ (3,12 nm) et une surface spécifique de $375 \text{ m}^2/\text{g}$.

Le phyllosilicate 2:1 dioctaédrique ainsi préparé est dénommé PDP2

Exemple 4 : Préparation du catalyseur C2 (conforme à l'invention)

- Le catalyseur C2 est préparé selon le même mode opératoire que celui décrit dans
5 l'exemple 2 mais en utilisant cette fois le phyllosilicate 2:1 dioctaédrique PDP2.
La teneur pondérale en argile pontée (phyllosilicate 2:1 dioctaédrique ponté) dans
l'ensemble du catalyseur est de 60% et la teneur en palladium introduit sur le support
par imprégnation à sec est de 0,55% poids.

Exemple 5 : Préparation du catalyseur C3 non conforme à l'invention

- 10 Dans cet exemple une zéolithe Y désaluminée de paramètre de maille $24,42 \cdot 10^{-10}$ m
(2,42 nm) est malaxée avec de l'alumine de type SB3 fournie par la société Condéa.
La pâte malaxée est ensuite extrudée à travers une filière de diamètre 1,4 mm. Les
extrudés, contenant 40% poids de zéolithe Y, sont alors imprégnés à sec par une
solution de $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$, de manière à obtenir une teneur pondérale en platine de
15 0,5% poids.

Exemple 6 : Evaluation catalytique des catalyseurs C1, C2 et C3 en hydro-isomérisation du n-heptane

- Préalablement à leur évaluation catalytique les catalyseurs C1,C2 et C3 sont soumis
à une calcination à 450°C sous air sec durant 4 heures. La montée en température
20 est réalisée à une vitesse de 5°C/minute et deux paliers d'une heure chacun sont
respectés à 150°C et 300°C.

La réduction de la phase métallique est réalisée in situ dans le réacteur catalytique
juste avant la réalisation du test.

Les conditions de réduction pour les trois catalyseurs, sont les suivantes :

- 25 - montée en température à 7°C/minute jusqu'à 150°C sous flux d'hydrogène, palier de
30 minutes,
- puis de nouveau montée en température à 7°C/minute jusqu'à 300°C sous flux
d'hydrogène, palier de 30 minutes,
- puis finalement montée en température à 7°C/minute jusqu'à 450°C sous flux
30 d'hydrogène, palier de 60 minutes.

La température est ensuite diminuée jusqu'à la valeur de la température de réaction qui est de 250°C. Les tests catalytiques sont réalisés dans un réacteur à lit fixe en phase gazeuse. La molécule isomérisée en présence d'hydrogène (hydro-isomérisée) le est

- 5 n-heptane (pureté), et le rapport molaire hydrogène sur n-heptane, utilisée dans les divers tests catalytiques, est de 14. La vitesse spatiale, c'est à dire la masse de n-heptane injecté par gramme de catalyseur et par heure est ajustée de telle manière à atteindre une conversion de 75% poids, conversion à laquelle seront effectuées les comparaisons des sélectivités des catalyseurs.
- 10 Les produits formés sont soit des produits de craquage C1 à C6, soit des produits à 7 atomes de carbone par molécule isomères du n-heptane ou bien encore des produits aromatiques provenant de réactions d'aromatisation du n-heptane.

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau ci-après :

Rendements * (% poids)	C1 (conforme)	C2 (conforme)	C3 (non conforme)
Craquage (%)	7,5	10,6	28,6
Isomérisation (%)	91,9	88,9	71,3
Aromatisation (%)	0,6	0,5	0,1

*La conversion du n-heptane est de 75% poids.

- 15 Ce tableau met en évidence que l'utilisation d'un phyllosilicate selon l'invention (catalyseurs C1 et C2) permet un gain en produits isomérisés par rapport à un catalyseur de l'art antérieur.

REVENDICATIONS

1. Catalyseur, contenant au moins un phyllosilicate 2:1 dioctaèdrique, dont la distance réticulaire est au moins égale à $20 \cdot 10^{-10}$ m et comprenant des piliers à base d'au moins un oxyde des éléments des groupes IVB, VB, VIB, VIII, IB, IIB, IIA, IVA ou toute combinaison de ces oxydes, ou toute combinaison de ces derniers, et au moins un élément du groupe VIII.
5
2. Catalyseur selon la revendication 1, dans lequel le phyllosilicate 2 :2 dioctaèdrique présente une distance réticulaire au moins égale à $26,5 \cdot 10^{-10}$ m .
- 10 3. Catalyseur selon l'une des revendications 1 ou 2, dans lequel le phyllosilicate 2 :2 dioctaèdrique présente une distance réticulaire au moins égale à $28 \cdot 10^{-10}$ m.
4. Catalyseur selon l'une des revendications 1 ou 2, dans lequel le phyllosilicate 2 :2 dioctaèdrique présente une distance réticulaire inférieure ou égale à $60 \cdot 10^{-10}$ m.
- 15 5. Catalyseur selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel les piliers sont à base d'au moins un oxyde choisi dans le groupe formé par SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, V₂O₅.
6. Catalyseur selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans lequel le phyllosilicate est synthétisé en milieu fluorure, en présence de l'acide HF et/ou d'une autre source d'anions fluorure.
- 20 7. Catalyseur selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans lequel l'élément du groupe VIII est choisi dans le groupe constitué par : Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir et Pt.
8. Catalyseur selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans lequel l'élément du groupe VIII est choisi dans le groupe constitué par le nickel, le platine et le palladium.
25
9. Catalyseur selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, comprenant en outre au moins une matrice.
10. Catalyseur selon la revendication 9, dans lequel la matrice est choisie dans le groupe formé par l'alumine, la silice, la magnésie, l'oxyde de titane, la zircone, les phosphates d'aluminium, de titane ou de zirconium, l'oxyde de bore, les
30

combinaisons des deux au moins de ces composés et les combinaisons alumine-oxyde de bore.

11. Catalyseur selon l'une quelconque des revendications 9 ou 10, dans lequel la teneur en phyllosilicate 2:1 dioctaèdrique est comprise entre 4 et 70%.
- 5 12. Utilisation du catalyseur selon l'une quelconque des revendications 1 à 11 dans un procédé d'isomérisation d'une charge comprenant en majeure partie des normales paraffines comportant de 5 à 10 atomes de carbone par molécule.
- 10 13. Utilisation du catalyseur selon l'une quelconque des revendications 1 à 11 dans un procédé d'isomérisation d'une charge comprenant en majeure partie des normales paraffines comportant de 5 à 8 atomes de carbone par molécule.
- 15 14. Utilisation selon l'une des revendications 12 ou 13, dans laquelle l'isomérisation est effectuée à une température comprise entre 150 et 350°C, une pression comprise entre 0,1 et 7 MPa, une vitesse spatiale comprise entre 0,2 et 10 litres d'hydrocarbures liquides par litre de catalyseur et par heure, et un rapport molaire hydrogène/charge à l'entrée du réacteur tel que le rapport molaire hydrogène/charge dans l'effluent sortant est généralement supérieur à 0,01.

REPUBLIQUE FRANÇAISE

2771308

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
nationalFA 551220
FR 9714889

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	EP 0 341 023 A (EXXON RESEARCH ENGINEERING CO) 8 novembre 1989	1,4,5, 7-10, 12-14
A	* page 4, ligne 10 - ligne 13; revendications 2,3 *	11
X	WO 88 00091 A (MOBIL OIL CORP) 14 janvier 1988 * page 4, alinéa 4; revendications 1,11 * * page 13, alinéa 3 *	1-5,7-11
A	US 5 389 593 A (HOLMGREN JENNIFER S) 14 février 1995 * colonne 6, ligne 20 - ligne 35; exemple 1 *	1,2,4,6, 12-14
A	EP 0 508 005 A (MOBIL OIL CORP) 14 octobre 1992 * revendication 1 *	1,4,7,8, 12-14
D,A	FR 2 673 937 A (NORTHROP CORP) 18 septembre 1992 *voir le document en entier*	1-11
	-----	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6) B01J C10G
1	Date d'achèvement de la recherche 3 août 1998	Examinateur Faria, C
EPO FORM 1003 03/82 (P4/C1)	CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non écrite P : document intercalaire	T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons A : membre de la même famille, document correspondant

THIS PAGE BLANK (USPTO)